

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 avril 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/031104 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C06D 3/00,
A01N 25/20

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002893

(22) Date de dépôt international : 2 octobre 2003 (02.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/12185 2 octobre 2002 (02.10.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L.C.B.
[FR/FR]; F-71260 La Salle (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ROCQUET,
Philippe [FR/FR]; 37 rue de l'Hérítan, F-71000 Macon
(FR).

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU;
B.P. 6153, F-69466 Lyon Cédex 06 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SMOKE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION FUMIGÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a smoke composition comprising between 0.05 and 5 % of one or more active ingredients, for an effective dose of active ingredient(s) of between 0.5 mg/m³ and 40 mg/m³, and a smoke base. According to the invention, the aforementioned smoke base comprises at least one oxidising agent, one reducing agent and one mineral filler. The mineral filler represents at least 25 % of the weight of the base while the reducing agent represents at most 16 % of the weight thereof, and the weight ratio of oxidising agent to reducing agent is at least 3/1.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition fumigène comprenant 0,05 à 5% d'une ou plusieurs matières actives, pour une dose efficace de matière(s) active(s) de 0.5 mg/m³ à 40 mg/m³, et une base fumigène, dans laquelle la base fumigène comprend au moins un agent oxydant, un agent réducteur et une charge minérale, la charge minérale représentant au moins 25% en poids de ladite base, l'agent réducteur au plus 16% en poids de ladite base, et le rapport en poids dudit agent oxydant audit agent réducteur étant d'au moins 3/1.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/031104 A1

COMPOSITION FUMIGENE

L'invention concerne une composition fumigène comprenant une base fumigène et une ou des substances actives, généralement biocides et/ou phytopharmaceutiques.

Par substance active biocide et/ou phytopharmaceutique, on entend dans la présente description, une substance chimiquement définie et non formulée, utilisée afin de lutter contre la présence d'organismes ou de micro-organismes considérés comme nuisibles.

Dans la suite de ce brevet, on appellera matière active d'un fumigène, la substance active ou l'ensemble des substances actives utilisées dans ce fumigène. De même, par concentration en matière active, il s'agira de la somme de chacune des concentrations des substances actives, présentes dans le fumigène, hors formulation.

La fumigation est une technique qui, par la combinaison d'une élévation importante et brutale de la température, et d'une génération conséquente de gaz, permet de disperser très efficacement et de manière homogène, dans l'air, une ou des matières actives, sous forme d'aérosol solide et/ou liquide, très fin, généralement au moins microscopique ou alors de gaz.

L'expérience montre que l'aérosol et/ou le gaz peuvent s'introduire dans le moindre recoin, ce qui, combiné avec sa grande finesse, permet un traitement particulièrement efficace.

Une composition ou préparation fumigène est constituée par une base auto-réactive, chauffant rapidement et fortement, sa température pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés entre quelques secondes et quelques minutes, tout en libérant une quantité importante de gaz, et par une ou des substances actives, sous forme de poudre, de liquide ou de pâte, éventuellement imprégnée sur un support, qui sous l'action conjuguée de l'élévation brutale de température et de l'émission de gaz, vont être dispersées finement, sous forme d'aérosol liquide et/ou solide.

Les domaines d'application des fumigènes sont en général ceux de la désinfection et de la désinsectisation dans les industries agroalimentaires, l'élevage, le stockage et le transport de semences ou de récoltes, les serres ou abris, les hôpitaux, les collectivités, les locaux domestiques, etc.... Bien entendu, la portée de la présente invention n'est pas limitée à

ces applications, même si sa description ci-après est faite en référence à une utilisation biocide et ou phyto/pharmaceutique.

On peut par exemple, envisager la diffusion d'une matière active à action pharmaceutique, par inhalation, en médecine humaine ou vétérinaire.

Avant de continuer, il faut définir quelques notions liées à l'utilisation du fumigène, en se fixant plus particulièrement sur les fumigènes désinfectants ou insecticides.

Un traitement fumigène ou fumigation consiste à déclancher la combustion d'une préparation fumigène contenant une matière active, dont la quantité est en rapport avec le volume de la salle à traiter, celle-ci étant préalablement calfeutrée.

Un temps de contact suffisant, généralement de plusieurs heures, est maintenu entre les émissions du fumigène et la pièce fermée.

On désignera par temps de fumigation le temps durant lequel le fumigène fume effectivement, et par temps de contact, la période totale durant laquelle la salle à traiter est effectivement en contact avec les émissions.

Le terme fumigation définit l'ensemble du traitement.

De manière générale, l'efficacité d'un fumigène désinfectant / insecticide est déterminée, à l'issue de ce temps de contact préalablement déterminé, soit par la proportion d'organismes cibles ayant été détruits sur une surface, par rapport à un témoin non traité, soit par l'abaissement quantitatif du taux de nuisances engendrées par ces organismes chez l'utilisateur du fumigène.

On parlera de fumigène efficace ou de bonne efficacité d'un fumigène soit si celui-ci atteint une proportion d'organismes cibles détruits, compatible avec des exigences quantitatives préalablement fixées par des normes, des lois, des procédures administratives, des règles internes à une société ou à une administration, ou par la simple expérience sur le terrain, ou si le niveau de nuisances causées par les organismes cibles après la fumigation, est considéré comme étant acceptable par l'utilisateur.

La dose efficace d'une matière active est la quantité de matière active théoriquement dispersée dans l'atmosphère du local à traiter, nécessaire pour un traitement efficace. Cette dose s'exprime généralement en mg/m^3 . Elle correspond en fait à la quantité de matière active

initialement présente dans le fumigène, divisée par le volume à traiter. A l'heure actuelle, les doses efficaces de matière active pour un fumigène désinfectant sont de l'ordre de 30 à 160 mg/m³, et pour un fumigène insecticide de l'ordre de 6 à 50 mg/m³.

- 5 La dose efficace d'une composition fumigène est exprimée par le nombre de grammes de composition fumigène par mètre cube (g/m³), assurant un traitement efficace au sens précédemment défini. A titre d'illustration, les valeurs des doses efficaces pour les compositions fumigènes insecticides sont de l'ordre de 0,2 à 2 g/m³, et pour les
- 10 compositions fumigènes désinfectantes, de l'ordre de 0,3 à 1,5 g/m³.

Mais bien évidemment, la dose efficace d'un fumigène dépend de la concentration et de l'efficacité de la matière active, du temps de contact, et de l'application.

- On entend par résidus au sol, l'ensemble des produits se retrouvant
- 15 au sol après la fumigation, c'est-à-dire produits de dégradation du fumigène, mais aussi matière active et constituants du fumigène.

On entend par émissions, l'ensemble des composés émis dans l'air par la base fumigène, c'est-à-dire l'ensemble des aérosols et des gaz.

- Contrairement aux produits dénommés « fumigants » dégageant des
- 20 gaz fortement toxiques et réservés à des équipes spécialisées, voir soumises à autorisation, les fumigènes peuvent être manipulés par des non techniciens et en particulier le grand public, même si généralement le traitement proprement dit se fait en dehors de toute présence humaine.

- En conséquence, il faudrait disposer de compositions fumigènes qui
- 25 outre une bonne efficacité, possèdent les propriétés suivantes.

- mise en œuvre facile, en particulier pour l'allumage, qui doit se faire aisément, mais sans flamme, ni explosion
- peu d'odeur, rémanente ou non
- peu de résidus au sol
- 30 - résidus et émissions peu toxiques vis-à-vis de l'environnement et de l'homme, et bien identifiables
- absence de projection de produits chauds hors du contenant
- fabrication, transport, stockage et manipulation en toute sécurité,
- 35 tant au niveau des dangers d'inflammation voire d'explosion, que de la toxicité du produit fumigène en lui-même.

Actuellement, un compromis est généralement atteint avec des bases fumigènes comprenant un système oxydo-réducteur qui engendre l'action de chauffage brutal et le dégagement gazeux, l'agent oxydant étant généralement à base de nitrates, chlorates ou perchlorates, et l'agent

5 réducteur, à base de composés azotés ou carbonés, et des excipients intervenant sur la qualité de l'allumage, sur la combustion afin qu'elle soit régulière et sans flammes, ou facilitant la manipulation.

Mais ces compositions présentent divers inconvénients. Elles sont encore trop fortement odorantes durant et après la fumigation, elles

10 génèrent des quantités importantes de résidus au sol, à majorité organiques. Les résidus sont parfois toxiques, salissants et d'une composition généralement mal définie. En outre, ils ont souvent pour effet de diminuer l'efficacité de la matière active. La quantité de résidus secs au sol de ces compositions fumigènes se situent généralement entre 5 et 15 % de la

15 masse initiale de celle-ci.

De telles compositions sont par exemple décrites dans les documents suivants.

Le document JP-03-086804 décrit une composition fumigène insecticide ou fongicide, dont la base fumigène comprend du chlorate de

20 potassium, un agent réducteur tel que le glucose ou l'amidon, un dérivé de la thiourée (1-30%) et éventuellement une charge minérale choisie parmi l'argile et le talc, de la mélamine à titre d'agent régulateur de la combustion et de la carboxyméthylcellulose.

Le document FR-A-2 096 873 divulgue une composition fumigène, comprenant du nitrate d'ammonium en une proportion de l'ordre de 42%

25 en poids du poids total de la composition, du dicyandiamide en une proportion de l'ordre de 28% à titre d'agent réducteur, 0,5% à 20% d'une charge minérale ayant la fonction d'écran thermique et de 5% à 10% d'une matière active fongicide ou bactéricide.

30 Selon le document FR-A-2 637 459, on connaît une composition fumigène insecticide, bactéricide ou fongicide, dont la base fumigène comprend du nitrate d'ammonium (au moins 42% en poids du poids final de la base), du dicyandiamide (au moins 28% en poids) à titre d'agent

35 réducteur, de la silice (environ 10%) et un composé chloré sous forme liquide ou solide.

L'importante quantité des résidus générée par ces compositions de l'art antérieur, en constitue un inconvénient majeur.

Ces résidus sont essentiellement le résultat de la dégradation lors de la fumigation de l'agent réducteur et de la matière active, qui, dans ces compositions, représentent souvent, en poids, autour du tiers, voire plus, de la composition finale. Cette dégradation, outre la production de résidus qui peuvent amener une certaine toxicité pour l'homme ou l'environnement, oblige à augmenter la quantité de matière active initialement présente, afin d'atteindre le niveau d'efficacité requis.

Pour résoudre ce problème, la demanderesse a recherché une base fumigène qui tout en possédant les propriétés précitées, à savoir, efficacité, manipulation facile, et risques limités de projection, d'inflammation et d'explosion, permettrait de diminuer la proportion de l'agent réducteur et de la matière active en augmentant l'efficacité de celle-ci.

La demanderesse a ainsi découvert une base fumigène très performante dont les propriétés seront illustrées plus loin dans la description, dans laquelle la proportion de l'agent réducteur est fortement réduite par rapport à celle des compositions ci-dessus, et qui permet d'obtenir une composition efficace avec une quantité de matière active très inférieure à celles des compositions connues.

L'un des intérêts de l'invention est donc d'abaisser la quantité initiale de matière active utilisée pour traiter un m³ d'air. Ceci signifie que pour une même dose efficace de fumigène, la proportion de matière active dans le fumigène, est assez fortement diminuée.

Bien entendu, il ne s'agit pas d'augmenter la dose efficace de fumigène, par exemple de 1 g/m³ à 2 g/m³, pour abaisser dans la même proportion la concentration de matière active dans ledit fumigène, par exemple de 10% à 5 %.

De manière inattendue, une réaction de fumigation correcte avec une faible proportion d'agent réducteur, est obtenue en ajoutant en forte proportion une charge minérale, qui normalement, est chimiquement peu réactive.

De manière tout aussi inattendue, la demanderesse a en outre découvert que l'utilisation de cette base permettait d'abaisser significativement la proportion de matière active dans l'air et donc dans la

composition, sans que l'efficacité de la composition obtenue ne soit affectée.

La demanderesse utilisant pour des raisons pratiques des doses efficaces de fumigène bactéricide, fongicide et insecticide de $0,1 \text{ g/m}^3$ à 3 g/m^3 , les concentrations de matière active dans le fumigène qui fait l'objet de la présente invention sont de l'ordre de $0,05\%$ à 5% , afin d'obtenir une dose théorique de matière active dans l'air de l'ordre de $0,5 \text{ mg/m}^3$ à 40 mg/m^3 .

Comme dit précédemment, les valeurs des doses efficaces pour une matière active insecticide dans les fumigènes actuels sont de l'ordre de 6 à 50 mg/m^3 , et pour un fumigène désinfectant de l'ordre de 30 à 160 mg/m^3 .

Pour des fumigènes utilisés à des doses différentes, il faudrait bien évidemment corriger en proportion la concentration de matière active dans le fumigène.

De même, les doses précédentes ne s'appliquent que pour des applications fongicides, bactéricides et insecticides.

Pour d'autres applications, il est bien évident que celles-ci peuvent être différentes.

Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition fumigène comprenant $0,05$ à 5% d'une ou plusieurs matières actives, pour une dose efficace de matière(s) active(s) de $0,5 \text{ mg/m}^3$ à 40 mg/m^3 , et une base fumigène, ladite base fumigène comprend au moins un agent oxydant, un agent réducteur et une charge minérale, la charge minérale représentant au moins 25% , avantageusement entre 25 et 65% , en poids de ladite base, l'agent réducteur au plus 16% , avantageusement entre 2 et 13% , en poids de ladite base, et le rapport en poids dudit agent oxydant audit agent réducteur étant d'au moins $3/1$.

Par rapport aux compositions connues, les proportions d'agent réducteur et de matière active sont fortement réduites, et le rapport de l'agent oxydant à l'agent réducteur est élevé, ce qui conduit à des compositions dont la fumigation engendre beaucoup moins de résidus.

Selon l'invention, la charge minérale est au moins partiellement fonctionnelle et comprend au moins un agent aérateur, un agent catalyseur et/ou un agent régulateur.

Dans la suite, on parlera de composé pour un produit unique, et d'agent pour un composé ou un mélange de composés remplissant au moins une fonction particulière dans la fumigation.

5 Avant d'exposer plus en détail les caractéristiques et avantages de l'invention, certains termes employés dans la description et les revendications sont définis.

Un agent aérateur est un composé ou mélange de composés facilitant l'évacuation des gaz au cours de la fumigation.

10 Il empêche donc, lors de la poussée des gaz qui se produit durant la combustion, la formation d'une surpression qui peut amener l'éjection hors du contenant, de matières chaudes.

De ce fait, il a aussi pour effet de faciliter la sortie de la matière active.

15 Un agent aérateur, selon l'invention, est sous forme de poudre, de faible granulométrie, de faible densité apparente par rapport à la densité réelle et dont la forme des particules favorise le passage des gaz.

A titre de contre-exemple, l'argile, en raison de la structure lamellaire de ses particules, n'est pas un bon agent aérateur.

20 Un agent régulateur de la combustion, est un composé ou mélange de composés ayant pour but de faire en sorte que la fumigation soit la plus régulière possible, et d'éviter que celle-ci ne devienne trop violente ou trop faible. Cette régulation peut se faire en dégageant des vapeurs qui évacuent une partie de l'énergie de l'oxydo-réduction.

25 En parallèle ces vapeurs peuvent aussi avoir pour objectif de faciliter la sortie de la matière active, par entraînement et de protéger cette même matière active de composés réactifs susceptibles de les dégrader, tels des gaz oxydants (oxydes d'azote et N_2O).

30 Un agent catalyseur de la combustion est un composé ou mélange de composés facilitant le déclenchement et l'entretien de la réaction. L'agent catalyseur permet que la fumigation soit amorcée avec un système d'allumage raisonnablement puissant, en particulier en terme de risques au cours de la manipulation, et que la réaction s'auto-entretienne.

35 Une composition fumigène selon l'invention émet ou libère un aérosol ou un gaz, généralement destiné à la destruction ou au contrôle de microorganismes, d'insectes, ou d'autres envahisseurs indésirables. Elle est constituée d'un ensemble de composés comprenant au moins la base

fumigène et la matière active, celle-ci étant avantageusement choisie parmi les agents bactéricides, fongicides, virucides, levuricides, insecticides, acaricides, et devant posséder en plus une bonne résistance à la chaleur, à l'oxydation et se vaporiser facilement.

5 La matière active est introduite sous forme solide, liquide ou pâteuse, dans la composition fumigène.

A titre d'illustration, on peut considérer le protocole d'essai insecticide C.E.B. n°135 bis et la norme de désinfection par voie aérienne NFT 72-281.

10 Avec une base de l'invention, on constate de manière inattendue, une efficacité suivant le protocole d'essai insecticide C.E.B. n°135 bis, pour une matière active, à la dose de 1,5 mg/m³, alors qu'avec une base classique et cette même matière active, la dose efficace est de 9 mg/m³.

15 En utilisant une autre base de l'invention, on constate de manière aussi inattendue, qu'une composition fumigène désinfectante peut-être efficace au sens de la norme NFT-72-281 en fongicidie et en bactéricidie, avec une matière active à la dose de 2 mg/m³ contre 100 mg/m³ précédemment, avec la même matière active.

20 Une base fumigène de l'invention permet donc en comparaison avec les bases fumigènes connues et à efficacité comparable, de diminuer à la fois la proportion de l'agent réducteur et celle de la matière active, qui sont les deux sources principales de résidus, après fumigation.

25 D'autres caractéristiques préférentielles de l'invention, considérées seules ou en combinaison, et permettant d'obtenir les avantages précités, sont ci-après exposés.

Ainsi, ladite base peut comprendre, par rapport au poids final de la base, de 2% à 14%, de préférence 8 à 12% en poids dudit agent aérateur et de 0,5 à 10%, de préférence 3 à 5% en poids dudit agent catalyseur, et de 12 à 60% en poids, de préférence de 23 à 42% dudit agent régulateur.

30 Certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions, ainsi ils peuvent être à la fois catalyseurs et régulateurs ou aérateurs et régulateurs. Dans ce cas, la proportion dans la base d'un tel composé peut atteindre la proportion en catalyseur ou aérateur, plus si nécessaire, la proportion en régulateur.

L'argile et le chlorure de magnésium hexahydraté, les phosphates et polyphosphates sont des composés catalyseurs et régulateurs préférentiels.

5 Les hydroxydes, carbonates et bicarbonates minéraux sont des composés aérateurs et régulateurs.

Parmi ceux-ci, les hydroxydes d'aluminium, de magnésium et de fer, le carbonate de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium cristallisant avec de l'eau ou non, sont des composés aérateurs et régulateurs préférentiels.

10 Les composés aérateurs simples sont avantageusement choisis parmi la silice, comme la silice précipitée ou la silice vaporisée, le kieselguhr, le talc, les silicates, les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de calcium, les sulfates d'aluminium, magnésium, calcium, potassium, sodium et baryum, et les mélanges de ces composés.

15 Les composés catalyseurs simples sont avantageusement choisis parmi les sels minéraux halogénés, y compris à base d'ammonium, et/ou des sels minéraux ou organiques de cuivre et/ou de l'oxyde de titane TiO_2 et leurs mélanges.

20 Parmi ceux-ci, les composés catalyseur préférentiels sont choisis parmi les chlorure et iodure de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, d'ammonium et de cuivre, l'oxyde cuivrique CuO , l'oxyde de titane TiO_2 .

25 Les composés régulateurs simples sont avantageusement choisis parmi les carbonates, bicarbonates et carbamates d'ammonium, les sels minéraux cristallisants avec des molécules d'eau, autres que les précédents définis pour les composés aérateurs et régulateurs.

L'agent réducteur comprend un ou des composés organiques auquel peut être ajouté un ou des composés minéraux.

30 Le composé organique est avantageusement choisi parmi les dérivés du carbone, notamment les composés fortement carbonés de formule simple, comme le charbon, le noir de carbone, le graphite ou la paraffine, les glucides, tels que l'amidon et les celluloses et dérivés, les polyols
comme le pentaérythritol, le sorbitol, les glycols tels que le glycérol, le propylène glycol, et les acides organiques et les sels desdits acides, lesdits
35 acides ou sels comportant au plus 9 atomes de carbone, de préférence au plus 7 atomes de carbone.

Par glucide on entend les mono et polyhydroxyaldéhydes, les mono et polyhydroxycétones, en particulier les mono et polysaccharides, leurs dérivés comme les mono et polyhydroxyacides et les mono et polyhydroxyamines.

5 A titre d'exemple, des glucides avantageux sont les différents sucres, l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés.

L'amidon constitue un agent un agent réducteur avantageux selon l'invention.

10 Un autre agent réducteur avantageux suivant l'invention est choisi parmi les hydroxyacides organiques, salifiés ou non, comme l'acide tartrique.

L'agent réducteur peut aussi comprendre au moins un autre composé organique, notamment choisi parmi l'urée, la dicyandiamide, la mélamine, la cyanamide et leurs sels, l'azodicarbonamide, la guanidine et ses sels, la biguanide et ses sels, les carbazate de méthyle et d'éthyle.

15 La proportion de ces composés azotés ne peut alors dépasser 12 % en poids par rapport à la base.

L'agent réducteur peut en outre comprend au moins un composé minéral réducteur. Les composés minéraux sont avantageusement choisis 20 parmi le soufre et les oxydes de soufre, anhydres ou non ; préférentiellement le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, anhydre ou non. Celui-ci est avantageusement présent en une proportion variant de 1 à 6 % en poids par rapport au poids de la base.

L'agent oxydant de ladite base est avantageusement choisi parmi les 25 nitrates, les nitrites, les chlorates et perchlorates, les iodates et periodates, les peroxydes, seuls ou en mélange. Sa proportion préférentielle dans ladite base varie de 30 à 70 % en poids, et de préférence de 40 à 60 %. Ainsi, dans une variante préférée, l'agent oxydant contient du nitrate d'ammonium, présent en une proportion variant de 40 à 60 % en poids par 30 rapport au poids de la base.

L'agent oxydant peut comprendre de 30 à 70 % en poids de ladite base, de préférence 40 à 60 %, au moins deux nitrates différents. Par exemple, il comprend de 4 à 16 % en poids de ladite base, de nitrate de 35 potassium, nitrate de sodium et/ou nitrate de calcium.

Il peut en outre comprendre de 1 à 9 % en poids de ladite base, de nitrate de cuivre, nitrate d'aluminium ou nitrate de magnésium. Il peut

aussi comprendre au moins un peroxyde choisi parmi les sels minéraux peroxyhydratés.

Une composition préférée selon l'invention comprend une base incorporant :

- 5 - de 3 à 15 % en poids d'amidon, et/ou
- de 6 à 12% en poids de silice, et/ou
- de 2 à 7 % en poids d'un chlorate ou d'un perchlorate ou d'un iodate ou d'un periodate, et/ou
- de 2 à 7 % en poids d'un nitrite.

- 10 Mieux encore, ladite base comprend de 35 à 45% en poids de nitrate d'ammonium, de 5 à 12% en poids de nitrate de sodium ou de potassium, de 6 à 12% en poids d'amidon, de 4 à 9% en poids d'un acide hydroxycarboxylique ou de son sel comportant au plus 6 atomes de carbone, de 7 à 10% en poids de silice et le complément en argile.

- 15 Une telle base peut en outre comprendre un ou des sels halogénés, dans une proportion variant de 1 à 7% en poids de la base.

Un autre objet de l'invention est une composition fumigène comprenant au moins une base fumigène telle que définie ci-dessus et une matière active.

- 20 On mesure l'efficacité désinfectante d'une composition fumigène selon une technique décrite ci-après qui fait l'objet de la norme AFNOR, NFT 72-281.

- 25 Cette technique consiste à disposer, dans une salle où se produira la fumigation, des porte-germes de tests, c'est-à-dire des plaques d'un matériau bien défini, recouvertes de solution séchée, ou inoculum, contenant un nombre connu de microorganismes identiques et de même souche.

Des portes germes témoins identiques, mais non soumis aux émissions, sont eux aussi placés dans la salle.

- 30 Après un temps de contact préalablement déterminé, avec les émissions du fumigène, on détermine par des procédés microbiologiques classiques, le nombre de microorganismes qui ont survécu dans les portes germes d'essai et témoin.

- 35 L'efficacité est alors donnée par le rapport entre le nombre de microorganismes du porte-germe témoin sur celui du porte-germe d'essai.

Si l'on mesure l'efficacité bactéricide d'une composition, un produit est dit bactéricide suivant cette norme, si le nombre des bactéries viables a été divisé par un rapport de 10^5 à celui des bactéries viables présentes dans l'échantillon témoin.

- 5 Si l'on mesure l'efficacité fongicide d'une composition, un produit est dit fongicide suivant cette norme si le nombre de moisissures viables a été divisé par un rapport de 10^4 par rapport à celui des moisissures viables de l'échantillon témoin.

10 **Exemple 1 : composition fumigène désinfectante selon l'invention**

	NH_4NO_3	40%
	KNO_3	4%
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1%
	4'-hydroxysalicylanilide	0,5%
15	Amidon	7%
	Urée	2%
	TiO_2	1%
	Argile	qsp 100% (soit 44,5%)

- 20 A la dose de $1\text{g}/\text{m}^3$, pour une période de contact de 15 heures, cette composition fumigène possède, suivant la norme NFT 72281, une efficacité de 1,8 logs sur *Aspergillus niger*.

Exemple 2 : composition fumigène classique

25	NH_4NO_3	48%
	Dicyandiamide	32%
	Silice précipitée	10%
	4'-hydroxysalicylanilide	<u>10%</u>
		100%

30

Exemple 3 : comparaison entre la composition fumigène selon l'invention décrite à l'exemple 1 et la composition fumigène classique décrite à l'exemple 2

- 35 La composition fumigène classique possède une efficacité désinfectante équivalente à celle de la composition de l'exemple 1 mais avec une dose de matière active par m^3 nettement supérieure. En outre,

l'odeur est beaucoup plus forte, et la quantité de résidus au sol nettement supérieure.

A titre d'exemple, le résidu au sol de la formulation de l'exemple 1 est compris entre 0,5% et 2% de la masse initiale de la composition, alors que celui de la formulation de l'exemple 2 est compris entre 10 et 15%.

Que l'on mesure l'efficacité bactéricide ou l'efficacité fongicide de la composition, la composition de l'exemple 2 possède une efficacité de 1g/m³ de poudre initiale, pour un temps de contact de 15 heures.

10 Exemple 4

Efficacité insecticide d'un fumigène à la bifenthrine

Formule

Premix

15	Al(OH) ₃	10,0%
	bifenthrine	1,5%

La bifenthrine est préalablement fondue, pour être absorbée sur l'hydroxyde d'aluminium. Ce pré-mélange est alors rajouté à la base suivante de l'invention :

20	NH ₄ NO ₃	50,0%
	Silice précipitée	10,0%
	Argile	19,5%
	Amidon	<u>9,0%</u>
		100,0%

25 Ce fumigène est testé à la dose de 0,1 g/m³, donc à 1,5 mg/m³ de bifenthrine, selon le protocole C.E.B. n° 135 bis.

Les espèces testées sont :

Blattella germanica

Plodia interpunctella

30 *Tribolium confusum*

Rhizopertha dominica

Musca domestica

Gtenocephalides felis.

35 Résultat : au bout de 4 heures d'exposition, aucun des insectes n'a survécu.

Une dose d'emploi classique pour un fumigène est de 9 mg/m^3 de bifenthrine, c'est-à-dire nettement plus que la dose mise en œuvre de $1,5 \text{ mg/m}^3$ dans les fumigènes de la présente invention.

5 En outre, le résidu sec au sol peut-être estimé à environ 1% de la masse initiale du fumigène, et est essentiellement constitué, outre la bifenthrine, par du nitrate d'ammonium très peu toxique.

Pour cette composition fumigène, si on considère un local de 1000 m^3 , de 4 mètres de hauteur, le résidu sec au sol sera de l'ordre de 4 mg/m^2 , si on ne tient pas compte de la surface des murs et plafonds.

10 Il s'agira donc d'une quantité extrêmement faible.

REVENDEICATIONS

1. Composition fumigène comprenant 0,05 à 5% d'une ou plusieurs matières actives, pour une dose efficace de matière(s) active(s) de 0.5 mg/m³ à 40 mg/m³, et une base fumigène, caractérisée en ce que la base fumigène comprend au moins un agent oxydant, un agent réducteur et une charge minérale, la charge minérale représentant au moins 25% en poids de ladite base, l'agent réducteur au plus 16% en poids de ladite base, et le rapport en poids dudit agent oxydant audit agent réducteur étant d'au moins 3/1.
2. Composition fumigène selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite base comprend de 2% à 13% en poids d'agent réducteur, et de 25% à 65% en poids de charge minérale.
3. Composition fumigène selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la charge minérale comprend au moins un agent aérateur, un agent catalyseur, et un agent régulateur.
4. Composition fumigène selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite base comprend, par rapport au poids final de la base, de 2 à 14%, de préférence 8 à 12% en poids dudit agent aérateur, de 0,5 à 10%, de préférence 3 à 5% en poids dudit agent catalyseur, et de 12 à 60% en poids, de préférence de 23 à 42% dudit agent régulateur.
5. Composition fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que les composés de l'agent aérateur sont choisis parmi la silice, le kieselguhr, les silicates, les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de calcium, le talc, les sulfates d'aluminium, magnésium, de calcium, de potassium, de sodium et de baryum et les mélanges de ces composés.
6. Composition fumigène selon la revendication 5, caractérisée en ce que la silice est de la silice précipitée ou vaporisée.
7. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée en ce qu'au moins un composé catalyseur de l'agent catalyseur est choisi parmi les sels minéraux halogénés, y compris à base d'ammonium, les sels minéraux ou organiques de cuivre, et l'oxyde de titane TiO₂.
8. Composition fumigène selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'au moins un composé catalyseur de l'agent catalyseur est choisi parmi

les chlorure et iodure de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, d'ammonium et de cuivre, l'oxyde cuivrique CuO , et l'oxyde de titane TiO_2 .

5 9. Composition fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'au moins un composé de l'agent catalyseur est aussi un composé de l'agent régulateur.

10 10. Composition fumigène selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit composé au moins de l'agent catalyseur et de l'agent régulateur est choisi parmi l'argile, le chlorure de magnésium hexahydraté, les phosphates et les polyphosphates hydratés ou non.

10 11. Composition fumigène selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé au moins de l'agent catalyseur et de l'agent régulateur est l'argile, sous toutes ses formes, y compris le kaolin.

15 12. Composition fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'au moins un composé de l'agent aérateur est aussi un composé de l'agent régulateur.

20 13. Composition fumigène selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit composé au moins de l'agent aérateur et de l'agent régulateur est choisi parmi les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates minéraux.

20 14. Composition fumigène selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé au moins de l'agent aérateur et de l'agent régulateur est choisi parmi l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde d'aluminium, et les carbonates de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium, cristallisant avec de l'eau ou non.

25 15. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 14, caractérisée en ce que l'agent régulateur comprend en outre des composés choisis parmi les carbonates, les bicarbonates et les carbamates d'ammonium, et les sels minéraux cristallisant avec des molécules d'eau, autres que ceux définis à la revendication 14.

30 16. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, caractérisée en ce que l'agent réducteur comprend au moins un composé organique.

35 17. Composition fumigène selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est choisi parmi les glucides et dérivés, les polyols, les acides organiques et les sels desdits acides, lesdits

acides ou sels comportant au plus 9 atomes de carbone, et les dérivés du carbone, comme le charbon, le noir de carbone ou le graphite.

18. Composition fumigène selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est l'amidon, le sorbitol, le glycérol ou le pentaérythritol.

19. Composition fumigène selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est choisi parmi les acides organiques hydroxycarboxyliques et leurs sels, lesdits acides ou sels comportant jusqu'à 7 atomes de carbone.

20. Composition fumigène selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'agent réducteur comprend au moins un autre composé organique réducteur qui est choisi parmi l'urée, la dicyandiamide, la mélamine, la cyanamide et leurs sels, l'azodicarbonamide, la guanidine et ses sels, la biguanide et ses sels, les carbazates de méthyle et d'éthyle, ledit composé organique réducteur étant présent en une proportion maximale de 12% en poids par rapport au poids de la base.

21. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que l'agent réducteur comprend au moins un composé minéral réducteur.

22. Composition fumigène selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé minéral réducteur est choisi parmi le soufre et les oxydes de soufre, anhydres ou non.

23. Composition fumigène selon la revendication 22, caractérisée en ce que le composé minéral réducteur est le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, anhydre ou non.

24. Composition fumigène selon la revendication 23, caractérisée en ce que le thiosulfate de sodium est présent en une proportion variant de 1 à 6 % en poids par rapport au poids de la base.

25. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi les nitrates, les nitrites, les chlorates et perchlorates, les iodates et periodates, les peroxydes, seuls ou en mélange.

26. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que l'agent oxydant est présent dans ladite base en une proportion variant de 30 à 70% en poids, et de préférence de 40 à 60%.

27. Composition fumigène selon la revendication 25 ou 26, caractérisée en ce que l'agent oxydant contient du nitrate d'ammonium, présent en une proportion variant de 40 à 60 % en poids par rapport au poids de la base.

5 28. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend de 30 à 70% en poids de ladite base, de préférence 40 à 60%, au moins de deux nitrates différents.

10 29. Composition fumigène selon la revendication 28, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend de 4 à 16% en poids de ladite base, de nitrate de potassium, nitrate de sodium et/ou nitrate de calcium.

15 30. Composition fumigène selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend en outre de 1 à 9% en poids de ladite base, de nitrate de cuivre, nitrate d'aluminium ou nitrate de magnésium.

31. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 25 à 30, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend au moins un peroxyde choisi parmi les sels minéraux peroxyhydratés.

20 32. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée en ce que ladite base comprend de 3 à 15 % en poids d'amidon.

33. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend de 6 à 12% en poids de silice.

25 34. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, caractérisée en ce que ladite base comprend de 2 à 7 % en poids d'un chlorate ou d'un perchlorate ou d'un iodate ou d'un periodate.

30 35. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, caractérisée en ce que ladite base comprend de 2 à 7 % en poids d'un nitrite.

35 36. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée en ce que ladite base comprend de 35 à 45% en poids de nitrate d'ammonium, de 5 à 12% en poids de nitrate de sodium ou de potassium, de 6 à 12% en poids d'amidon, de 4 à 9% en poids d'un acide hydroxycarboxylique ou de son sel comportant au plus 6

atomes de carbone, de 7 à 10% en poids de silice et le complément en argile.

5 37. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 18, 19, 20, 23, 32, 33 et 36, caractérisée en ce que ladite base comprend en outre un ou des sels halogénés, dans une proportion variant de 1 à 7% en poids de la base.

38. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisée en ce que la ou les matières actives sont choisies parmi les matières bactéricide, fongicide ou insecticide.

10 39. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 38, caractérisée en ce que, au moins une des matières actives est absorbée à l'état liquide ou pâteux sur au moins un composé régulateur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C06D3/00 A01N25/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C06D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 801 659 A (THE MURPHY CHEMICAL COMPANY LIMITED) 17 September 1958 (1958-09-17) the whole document	1-12, 16, 25, 26, 38, 39
X	US 2 695 258 A (C. JOHNSTONE ET AL.) 23 November 1954 (1954-11-23) column 2, line 31 - line 40; claims; examples 2, 4-6	1, 38, 39
X	EP 0 639 331 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 22 February 1995 (1995-02-22) claims	1-5, 7-12, 16-20, 25, 26, 38, 39
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2004

Date of mailing of the international search report

30/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

International Application No
PCT/FR 03/02893

Category:

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02893

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 801659	A	17-09-1958	NONE	
US 2695258	A	23-11-1954	NONE	
EP 639331	A	22-02-1995	JP 3227506 B2 JP 7053302 A AU 672312 B2 AU 6887994 A BR 9403289 A DE 69414662 D1 DE 69414662 T2 EG 20483 A EP 0639331 A2 ES 2123717 T3 SG 44476 A1 TR 28109 A US 5807539 A ZA 9406326 A ZW 10294 A1	12-11-2001 28-02-1995 26-09-1996 02-03-1995 11-04-1995 24-12-1998 27-05-1999 31-05-1999 22-02-1995 16-01-1999 19-12-1997 08-01-1996 15-09-1998 28-03-1995 23-11-1994
GB 807725	A	21-01-1959	NONE	
CH 270473	A	15-09-1950	NONE	
JP 4054102	A	21-02-1992	NONE	
FR 952628	A	21-11-1949	NONE	
US 3052577	A	04-09-1962	NONE	
US 3929530	A	30-12-1975	NONE	
FR 2531071	A	03-02-1984	FR 2531071 A1 AU 568501 B2 AU 1693383 A CA 1192049 A1 DE 3326913 A1 GB 2125026 A ,B US 4455178 A	03-02-1984 07-01-1988 02-02-1984 20-08-1985 09-02-1984 29-02-1984 19-06-1984
US H227	H	03-03-1987	NONE	
US 2606858	A	12-08-1952	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02893

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C06D3/00 A01N25/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C06D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 801 659 A (THE MURPHY CHEMICAL COMPANY LIMITED) 17 septembre 1958 (1958-09-17) le document en entier	1-12, 16, 25, 26, 38, 39
X	US 2 695 258 A (C. JOHNSTONE ET AL.) 23 novembre 1954 (1954-11-23) colonne 2, ligne 31 - ligne 40; revendications; exemples 2, 4-6	1, 38, 39
X	EP 0 639 331 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 22 février 1995 (1995-02-22) revendications	1-5, 7-12, 16-20, 25, 26, 38, 39
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schut, R

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02893

PCT/FR 03/02893

Formulaire PCT/ISA210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02893

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 801659	A	17-09-1958	AUCUN	
US 2695258	A	23-11-1954	AUCUN	
EP 639331	A	22-02-1995	JP 3227506 B2	12-11-2001
			JP 7053302 A	28-02-1995
			AU 672312 B2	26-09-1996
			AU 6887994 A	02-03-1995
			BR 9403289 A	11-04-1995
			DE 69414662 D1	24-12-1998
			DE 69414662 T2	27-05-1999
			EG 20483 A	31-05-1999
			EP 0639331 A2	22-02-1995
			ES 2123717 T3	16-01-1999
			SG 44476 A1	19-12-1997
			TR 28109 A	08-01-1996
			US 5807539 A	15-09-1998
			ZA 9406326 A	28-03-1995
			ZW 10294 A1	23-11-1994
GB 807725	A	21-01-1959	AUCUN	
CH 270473	A	15-09-1950	AUCUN	
JP 4054102	A	21-02-1992	AUCUN	
FR 952628	A	21-11-1949	AUCUN	
US 3052577	A	04-09-1962	AUCUN	
US 3929530	A	30-12-1975	AUCUN	
FR 2531071	A	03-02-1984	FR 2531071 A1	03-02-1984
			AU 568501 B2	07-01-1988
			AU 1693383 A	02-02-1984
			CA 1192049 A1	20-08-1985
			DE 3326913 A1	09-02-1984
			GB 2125026 A ,B	29-02-1984
			US 4455178 A	19-06-1984
US H227	H	03-03-1987	AUCUN	
US 2606858	A	12-08-1952	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.